

## Тема: Друга аналітична група катіонів

### Загальна характеристика групи

До другої аналітичної групи належать катіони  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$  і  $\text{Pb}^{2+}$ . Груповим реактивом є хлоридна кислота, яка утворює з переліченими катіонами не розчинні у воді й кислоти хлориди:  $\text{AgCl}$ ,  $\text{PbCl}_2$  і  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . Отже, катіони II аналітичної групи можна виділити із суміші інших катіонів за допомогою хлоридної кислоти.

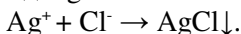
Хлориди катіонів цієї аналітичної групи характеризуються різною розчинністю у воді. Найбільшу розчинність має  $\text{PbCl}_2$  (11,0 г/л за температури  $20^\circ\text{C}$ ), найменшу -  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (2 . 10-4 г/л). Причому розчинність хлоридів неоднаково залежить від температури. За температури  $100^\circ\text{C}$  розчинність  $\text{PbCl}_2$  збільшується в 3 рази, тоді як розчинність інших хлоридів практично не змінюється. Цю закономірність використовують у ході систематичного аналізу, для того щоб відділити катіони  $\text{Pb}^{2+}$  від катіонів  $\text{Ag}^+$ , і  $\text{Hg}_2^{2+}$ .

Перші два катіони належать до родини *d*-елементів IB і IВ групи, Плюмбум є *p*-елементом IV А групи. Радіуси атомів елементів побічних підгруп I та II груп майже вдвічі менші від радіусів атомів елементів головних підгруп. Цим пояснюють великі значення потенціалів йонізації і значно слабкіші їх відновні властивості. Отже, в хімічному відношенні ці *d*-елементи є малоактивними металами, що розміщені в ряду стандартних електродних потенціалів після Гідрогену. У зв'язку з наявністю вільних атомних орбіталей вони здатні до утворення комплексних сполук, що використовують для їх виявлення.

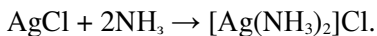
### Якісні реакції катіонів $\text{Ag}^+$ , $\text{Hg}_2^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$

#### Реакції катіонів Аргентуму $\text{Ag}^+$

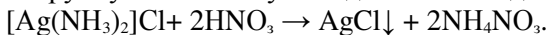
**1. Реакція з груповим реактивом  $\text{HCl}$ .** Хлоридна кислота  $\text{HCl}$  та її розчинні солі ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  тощо) осаджують з розчинів солей Аргентуму білий осад  $\text{AgCl}$ :



Осад не розчиняється в сильних кислотах, але добре розчиняється в надлишку амоній гідроксиду з утворенням безбарвної комплексної солі діамінаргентум хлориду:

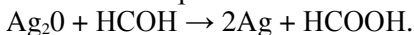


При підкисленні одержаного розчину нітратною кислотою комплексна сіль руйнується і знову випадає білий осад:



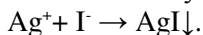
*В и к о н а н н я.* У пробірку вносять 2-3 краплі розчину соли Аргентуму і додавають такий самий об'єм хлоридної кислоти. Спостерігають утворення білого осаду аргентум хлориду. До розчину з осадом додають концентрований розчин амоніаку до розчинення осаду. Якщо до одержаного розчину додати 5 - 6 крапель концентрованої  $\text{HNO}_3$ , то спостерігається випадання осаду.

**2. Реакція "срібного дзеркала".** За наявності відновників, наприклад формальдегіду, глюкози тощо, йони Аргентуму відновлюються до металічного срібла за схемою:

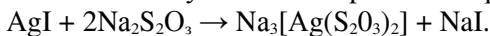


*В и к о н а н н я.* У чисту пробірку вносять 3-5 крапель розчину аргентум нітрату і стільки ж концентрованого розчину  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Додають кілька крапель розчину формальдегіду і нагрівають пробірку на водяній бані. Спостерігають утворення на стінках пробірки блискучої поволочки металічного срібла.

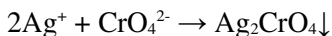
**3. Реакція з калій йодидом.** Солі йодидної кислоти утворюють з йонами  $\text{Ag}^+$  світло-жовтий осад аргентум йодиду, не розчинний у кислотах і в розчині амоніаку (на відміну від  $\text{AgCl}$ ):



*В и к о н а н н я.* До 4 - 5 крапель розчину соли Аргентуму додають такий самий об'єм розчину калію йодиду. До одержаного осаду додають надлишок розчину натрій тіосульфату і перемішують. Спостерігають розчинення осаду, що пояснюється утворенням комплексної сполуки за таким рівнянням реакції:

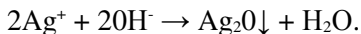


**4. Реакція з калій хроматом.** Розчинні солі хроматної кислоти виділяють із розчинів солей Аргентуму цегляно-червоний осад аргентум хромату, розчинний у нітратній кислоті та в розчині амоній гідроксиду:



*В и к о н а н н я.* У пробірку вносять 2 - 3 краплі розчину соли Аргентуму і додають такий самий об'єм калій хромату. Спостерігають утворення осаду.

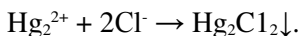
**5. Реакція з гідроксидами лужних металів.** Ідкі луги осаджують з розчинів солей Аргентуму бурий осад оксиду аргентуму  $\text{Ag}_2\text{O}$  за реакцією:



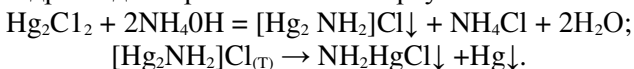
*Виконання.* До 2 - 3 крапель розчину солі Аргентуму доливають такий самий об'єм розчину лугу і спостерігають утворення осаду.

## **Реакції катіонів Меркурію (I) $\text{Hg}_2^{2+}$**

**1. Реакція з груповим реактивом.** Хлоридна кислота або її розчинні солі осаджують з розчинів солей  $\text{Hg}$  (I) білий осад  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (каломель):

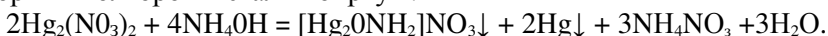


*Виконання.* До 4 - 5 крапель розчину меркурій (I) нітрату добавляють таку саму кількість хлоридної кислоти і спостерігають утворення осаду. До одержаного осаду доливають концентрований розчин амоніаку і спостерігають почорніння осаду, що пояснюється утворенням дрібнодисперсної металічної ртуті:



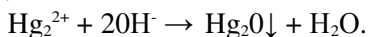
Реакцію з хлоридами та гідроксидом амонію можна використовувати як дробну.

**2. Реакція з амоній гідроксидом.** Розчин амоніаку виділяє з солей  $\text{Hg}$  (I) чорний осад дрібнодисперсної металічної ртуті. Крім того, утворюється білий осад комплексної солі, який маскується чорним кольором металічної ртуті:



*Виконання.* До 4 - 5 крапель розчину, що містить йони  $\text{Hg}_2^{2+}$ , добавляють розчин амоній гідроксиду. Спостерігають утворення осаду.

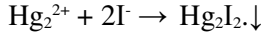
**3. Реакція з гідроксидами лужних металів.** Ідкі луги  $\text{KOH}$  або  $\text{NaOH}$  виділяють з розчинів солей  $\text{Hg}$  (I) чорний осад відповідного оксиду:



*Виконання.* До 4 - 5 крапель розчину, що містить йони

$\text{Hg}_2^{2+}$ , додавають розчин лугу. Спостерігають утворення осаду.

**4. Реакція з калій йодидом.** Солі йодидної кислоти осаджують з розчинів солей  $\text{Hg}$  (I) йодид ртуті (I) темно-зеленого кольору:

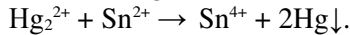


Осад розчиняється в надлишку реактиву з утворенням тетраїодомеркурата (II) іона і чорного осаду металічної ртуті:



*В и к о н а н н я.* До 4 - 5 крапель розчину, що містить йони  $\text{Hg}^+$ , додають розчин калій йодиду. До утвореного осаду доливають надлишок реактиву і спостерігають утворення чорного осаду металічної ртуті.

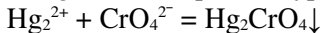
**5. Реакція зі станум (II) хлоридом.** Солі двовалентного Стануму відновлюють катіони  $\text{Hg}$  (I) до вільного металу:



*В и к о н а н н я.* До 4 - 5 крапель розчину солі одновалентного Ртуті додають таку саму кількість розчину станум (II) хлориду. Спостерігають виділення темно-сірого або чорного осаду.

Реакцію зручно виконувати краплинним методом. На фільтрувальний папір наносять краплю розчину, що містить йони  $\text{Hg}$  (I), і додають краплю реактиву. На папері з'являється чорна пляма.

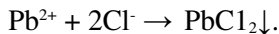
**6. Реакція зі хроматом калію  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ .** Іони  $\text{CrO}_4^{2-}$ , при нагріванні, утворюють з  $\text{Hg}_2^{2+}$  осад червоно-бурого кольору:



Осад нерозчинний в лугах і розведеної  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , а розчинний в концентрованій  $\text{HNO}_3$ .

### Реакції катіонів Плюмбуму(II) $\text{Pb}^{2+}$

**1. Реакція з груповим реактивом.** Хлоридна кислота або її розчинні солі утворюють з катіонами Плюмбуму білий осад плюмбум хлориду  $\text{PbCl}_2$ :

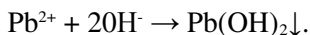


Осад  $\text{PbCl}_2$  розчиняється в гарячій воді, що використовують у

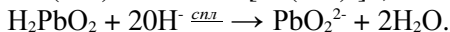
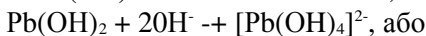
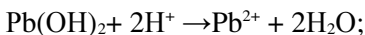
систематичному аналізі для відокремлення його від інших хлоридів цієї аналітичної групи.

*В и к о н а н н я.* У пробірку вносять 2 - 3 краплі розчину солі Плюмбуму і додають 2 краплі хлоридної кислоти. До розчину з осадом доливають 1 мл дистильованої води, нагрівають суміш на водяній бані і знову охолоджують під струменем водопровідної води. Спостерігають розчинення осаду і повторне його утворення при охолодженні.

**2. Реакція з гідроксидами лужних металів.** Гідроксиди натрію або калію з катіонами  $Pb^{2+}$  утворюють білий осад плюмбум гідроксиду  $Pb(OH)_2$ :

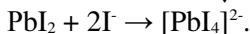
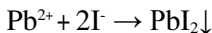


Утворений осад має амфотерні властивості і тому розчиняється як у кислотах, так і в основах:



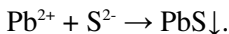
*В и к о н а н н я.* До 4 - 5 крапель розчину солі Плюмбуму повільно додають розчин лугу до утворення білого осаду. Осад розділяють на дві частини. Одну частину досліджують на розчинення в нітратній кислоті, другу - в надлишку лугу.

**3. Реакція з калій йодидом.** Калій йодид утворює з солями Плюмбуму осад  $PbI_2$  жовтого кольору. Осад розчиняється в надлишку реактиву з утворенням безбарвної комплексної сполуки  $K_2[PbI_4]$ :

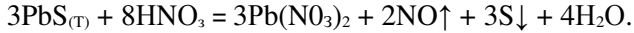


*В и к о н а н н я.* До 4-5 крапель розчину солі Плюмбуму повільно додають розчин калій йодиду до утворення осаду  $PbI_2$ , який розчиняється в гарячій воді і знову утворюється при охолодженні у вигляді золотисто-жовтих кристалів. Якщо до осаду додати надлишок  $KI$ , то він повністю розчиняється.

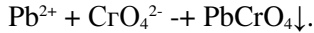
**4. Реакція з натрій сульфідом.** Натрій сульфід при додаванні до розчину солей Плюмбуму осаджує плюмбум сульфід чорного кольору:



*В и к о н а н н я.* До 4 - 5 крапель розчину солі Плюмбуму додають кілька крапель натрій сульфід. Спостерігають утворення осаду. Випробовують розчинність його у воді і в кислотах. Плюмбум сульфід не розчиняється в розбавлених мінеральних кислотах, їдких лугах. він розчиняється тільки в  $\text{HNO}_3$  (при нагріванні) за таким рівнянням реакції:



**5. Реакція з калій хроматом.** Калій хромат виділяє з розчинів солей РЬ (II) жовтий осад плюмбум хромату:

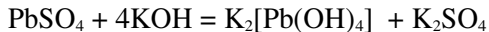


*В и к о н а н н я.* До 4 – 5 крапель розчинної солі Плюмбуму додають кілька крапель розчину ацетатної кислоти і калій хромату. Досліджують розчинність утвореного осаду  $\text{PbCrO}_4$  в розчинах лугів, в яких він розчиняється за таким хімічним рівнянням:



Крім того, осад розчиняється в нітратній, але не розчиняється в ацетатній кислоті.

**6. Реакція з сульфатною кислотою  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .** Іони  $\text{SO}_4^{2-}$  осаджують катіони  $\text{Pb}^{2+}$  у вигляді білого кристалічного осаду. Напишіть рівняння реакції. Осад розчиняється при нагріванні в лугах:



## Систематичний хід аналізу суміші катіонів другої аналітичної групи

Систематичний хід аналізу суміші катіонів другої аналітичної групи зображено на схемі:

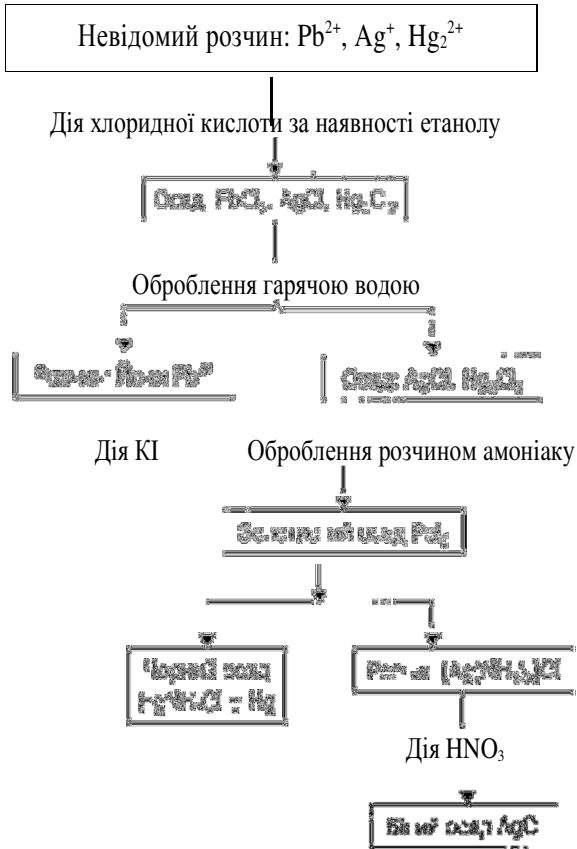


Схема аналізу суміші катіонів другої аналітичної групи

## Систематичний аналіз катіонів II групи виконують у такій послідовності:

### 1. Осадження катіонів другої аналітичної групи

У конічну пробірку вносять 2 - 3 мл досліджуваного розчину і додають розчин хлоридної кислоти  $\text{HCl}$  (1 : 3) до повного виділення осаду. Після відстоювання осаду перевіряють повноту осадження (розчин не повинен каламутіти після додавання хлоридної кислоти). Осад, у якому містяться хлориди аргентуму, плюмбуму і меркурію (I), відокремлюють від розчину методом центрифугування.

### 2. Дослідження осаду

**А. Виявлення катіонів  $\text{Pb}^{2+}$ .** До осаду хлоридів аргентуму, плюмбуму і меркурію (I) додають 2 мл гарячої води, добре перемішують і кілька хвилин нагрівають на водяній бані. Йони Плюмбуму переходять у розчин, в якому їх виявляють за допомогою калій йодиду або калій хромату

**Б. Виявлення йонів  $\text{Hg}_2^{2+}$ .** До осаду, що залишився після оброблення водою, додають приблизно 1 мл концентрованого розчину амоній гідроксиду і акуратно перемішують. Почорніння осаду свідчить про наявність йонів  $\text{Hg}$  (I) . Осад відокремлюють центрифугуванням, а прозорий розчин переносять в іншу пробірку.

**В. Виявлення йонів  $\text{Ag}^+$ .** До кількох крапель аміачного розчину, одержаного після відокремлення йонів  $\text{Hg}_2^{2+}$ , додають 3 - 4 краплі концентрованого розчину нітратної кислоти і перемішують. Утворення білого осаду  $\text{AgCl}$  за реакцією свідчить про наявність у досліджуваному розчині йонів Аргентуму.



### Контрольні запитання та завдання

1. Що таке *d*-елементи і де вони розміщені в періодичній системі хімічних елементів?
2. Катіони яких *d*-елементів належать до другої аналітичної групи? Як їх називають за сучасною хімічною номенклатурою?
3. Якою величиною характеризують розчинність у воді малорозчинних електролітів? Які солі катіонів другої аналітичної групи належать до важкорозчинних?
4. Які з наведених солей краще розчиняються у воді: а) хромат чи сульфід плюмбуму; б) хлорид чи бромід аргентуму; в) хлорид плюмбуму чи хлорид аргентуму?
5. Чому аргентум хлорид добре розчиняється в розчині амоній гідроксиду, а аргентум бромід – погано?
6. За допомогою якого реактиву – HCl, KI, Na<sub>2</sub>S чи K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> – можна найповніше осадити йони Pb<sup>2+</sup> з розчину?
7. Що утвориться під час взаємодії розчинних у воді солей Аргентуму з лугами? Напишіть рівняння реакції.
8. Які сполуки катіонів другої аналітичної групи мають амфотерні властивості? Складіть рівняння реакцій розчинення їх у кислотах і лугах.
9. Напишіть рівняння реакцій комплексоутворення, які використовують для аналізу катіонів другої аналітичної групи.
10. Які окисно-відновні реакції використовують для виявлення катіонів Ag<sup>+</sup> та Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>? Напишіть їх, складіть електронні рівняння цих реакцій, назвіть окисник і відновник.
11. Чому до суміші катіонів II групи спочатку приливають розчин NH<sub>3</sub>, а потім HCl?
12. За допомогою яких реакцій можна відкривати Ag<sup>+</sup>? 13. На чому базується відділення Pb<sup>2+</sup> від Ag<sup>+</sup>, Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>? 14. Як відкрити Pb<sup>2+</sup>?
15. Чому при дії NH<sub>4</sub>OH на суміш AgCl і Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> відбувається почорніння осаду? Що переходить при цьому в розчин?
16. За допомогою яких реакцій можна відкрити іон Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>? 17. Яку роль відіграє HNO<sub>3</sub> при відкритті Ag<sup>+</sup>?
18. Хід аналізу: а) Pb<sup>2+</sup> і Ag<sup>+</sup>; б) Pb<sup>2+</sup> і Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>; в) Ag<sup>+</sup> і Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>